

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-087419
(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.CI. C08K 3/10
C08L101/00
H01B 1/20
H01F 1/33
H05K 9/00

(21)Application number : 07-245934

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1995

(72)Inventor : ONO YOSHIYUKI
SATO KATSUHIRO

(54) ELECTROCONDUCTIVE ADJUSTED MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electroconductive adjusted material excellent in transparency, etc., having fairly freely adjustable electroconductivity, through the reaction of a wide functional group.

SOLUTION: This electroconductive adjusted material comprises a matrix at least containing a compound formed through reaction of a functional group in a matrix forming substance containing the functional group and a metal salt fine particle or a metal fine particle which is precipitated and dispersed in the matrix by elimination or reduction in the interaction between the metal or the metal salt and the functional group as the result of the reaction. The reaction of the functional group is a reaction between at least one of a carboxyl group, an amino group, a hydroxyl group and a carboxylic acid anhydride group and at least one of an isocyanate group and an epoxy group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87419

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 3/10	K A C		C 08 K 3/10	K A C
C 08 L 101/00			C 08 L 101/00	
H 01 B 1/20			H 01 B 1/20	A
H 01 F 1/33			H 05 K 9/00	X
H 05 K 9/00			H 01 F 1/33	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L

(全10頁)

(21) 出願番号 特願平7-245934

(22) 出願日 平成7年(1995)9月25日

(71) 出願人 000005496
富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号
(72) 発明者 小野 好之
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72) 発明者 佐藤 克洋
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】導電性被調整体

(57) 【要約】

【課題】 透明性等に優れ、導電性をかなり自由に調整でき、しかも幅広い官能基の反応を経て得られる導電性被調整体を提供すること。

【解決手段】 官能基を有するマトリックス形成性物質における該官能基の反応を経て形成された化合物を少なくとも含むマトリックスと、該反応の結果、該官能基との相互作用の消失又は減少によりマトリックス中に析出し分散した金属塩微粒子または金属微粒子と、を有し、該官能基の反応が、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基及びカルボン酸無水物基の少なくとも1種とイソシアネート基及びエポキシ基の少なくとも1種との反応である導電性被調整体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 官能基を有するマトリックス形成性物質における該官能基の反応を経て形成された化合物を少なくとも含むマトリックスと、該反応の結果、該官能基との相互作用の消失又は減少によりマトリックス中に析出し分散した金属塩微粒子または金属微粒子と、を有し、該官能基の反応が、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基及びカルボン酸無水物基の少なくとも1種とイソシアネート基及びエポキシ基の少なくとも1種との反応である導電性被調整体。

【請求項2】 マトリックスが、カルボキシル基、アミノ基及びカルボン酸無水物基の少なくとも1種を有する高分子化合物又は前駆体と、イソシアネート基及びエポキシ基の少なくとも1種を含有する化合物との反応により形成されたものを少なくとも含有する請求項1記載の導電性被調整体。

【請求項3】 金属塩微粒子がイリジウム酸化物微粒子、ルテニウム酸化物微粒子、およびロジウム酸化物微粒子から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物微粒子である請求項1又は請求項2記載の導電性被調整体。

【請求項4】 前記高分子化合物は、その主鎖構造から、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、シリコーン樹脂、ビニル系重合体、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリウレア系樹脂等、及びそれらの共重合体樹脂のいずれかに分類される請求項1～請求項3いずれか記載の導電性被調整体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子デバイス用導電体、抵抗体等として使用する導電性被調整体、すなわち電磁波シールド材、スイッチ、コネクタ接点、電卓用等のキーボード、抵抗、帯電防止材、発熱体等に用いる導電性被調整体およびその製造方法に関する。本発明にいう導電性被調整体とは、所望の導電性（例えば、高い導電性や、低い導電性つまり高い抵抗性）を利用した任意の製品の構成体であり、従って、導電値又は抵抗値が用途に応じた範囲内に調整されたものである。導電性に応じて、導電体、又は抵抗体と呼称されてよい。

【0002】

【従来の技術】 導電性高分子は、高分子自身が導電性を有するもの、また導電粉を樹脂の分散したもの等が知られている（「高分子への新しい導電性付与技術 その新用途開発・実用化の実際」第193頁、中部経営開発センタ出版部（昭和58年）、「構造・プロセッシング評価 最新複合材料・技術総覧」第426頁、（株）産業技術サービスセンター（1990年）および特開平2-187423号公報）。高分子自身が導電性を有するもの

としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等があるが、加工性に問題があり、一部実用化されているのみである。導電粉分散樹脂は、主として成型用熱可塑性樹脂に、導電性材料としては金属粉（ステンレス、アルミニウム、銅等）、金属繊維、カーボンブラック、炭素繊維等を分散したものであり、カーボンブラックが主として用いられている。樹脂としては、ポリエチレン、塩化ビニル、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリアミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等が使用されている。これら導電粉分散樹脂は、樹脂とミリ～ミクロンサイズの導電粉を熱溶融混練する方法、溶媒に樹脂を溶解した溶液に導電粉を分散し、塗布等により成型する方法等が一般的である（「高分子への新しい導電性付与技術 その新用途開発・実用化の実際」第193頁、中部経営開発センタ出版部（昭和58年）、「構造・プロセッシング評価 最新複合材料・技術総覧」第426頁、

（株）産業技術サービスセンター（1990年）、特開昭49-91594号公報、同51-10619号公報、同54-143462号公報および特開平2-187423号公報）。

しかしながら、この場合導電粉を均一に分散することが難しく、加工条件により電気特性等の特性が大きく変動しやすい。また分散する粒子径が大きいものを多量に混合するため、透明性が悪く、機械的物性が低下するという欠点があった。

【0003】一方、本発明とより関連する方法、すなわちポリアミック酸溶液に第1族金属（ナトリウム、リチウム、カリウム、銀）の塩（米国特許第3,073,784号）、または銅等の金属塩（米国特許3,073,785号）を溶解させ、ポリアミック酸金属塩とした

30 ち、塗布、熱処理し、金属粒子分散ポリイミドを調製する方法が公知であるが、その調製に沸点の比較的高い極性溶媒を用いるため作業性が悪く、また、ある種の金属塩を用いた場合溶液がゲル化するため塗布ができない等の問題があった。また、これらの特許明細書には、抵抗の高い金属粒子分散ポリイミド（体積抵抗 8×10^{12} オーム・センチ）しか記載されていない。また、様々な導電度に調整できる点に関しては、何も記載されておらず、例えば、導電体への応用は、期待されていない。しかも、金属粒子の分散した高分子が、分子内のカルボキシル基と、アミド基とが反応する過程を経て得られることしか開示されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような事情を鑑みてなされたものであり、その目的は、加工性の良い導電性被調整体を提供することにある。

【0005】本発明の別の目的は、導電粉を均一に分散することができ、電気特性等の特性が変動しにくい導電性被調整体を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、また分散する導電粉の粒子径を小さくでき、透明性が高く、機械的物性にも

優れる導電性被調整体を提供することにある。

【0007】本発明のさらに他の目的は、製造時の作業性が良い導電性被調整体を提供することにある。

【0008】本発明のさらに他の目的は、導電性をかなり自由に調整でき、しかも幅広い官能基の反応を経て得られる導電性被調整体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、金属塩微粒子または金属微粒子を分散、保持する媒体を形成する材料について、鋭意研究を重ねた結果、物理処理或いは化学処理等により、特定種類の官能基同士を反応させて、有機化合物のマトリックスを形成できるとともに、そのマトリックス中に金属塩または金属成分を微粒子状に析出させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明の導電性被調整体は、官能基を有するマトリックス形成性物質における該官能基の反応を経て形成された化合物を少なくとも含むマトリックスと、該反応の結果、該官能基との相互作用の消失又は減少によりマトリックス中に析出し分散した金属

(本発明においては、金属元素又は半導体元素を含む意である) 塩微粒子または金属微粒子と、を有し、該官能基の反応が、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基及びカルボン酸無水物基の少なくとも1種とイソシアネート基及びエポキシ基の少なくとも1種との反応である導電性被調整体である。

【0011】本発明の導電性被調整体は、上記特定の官能基を有するマトリックス形成性物質(更に必要に応じて他の化合物)を含む溶液に、金属若しくは金属塩またはその前駆体を混合して均一溶液を調製し、次いで、官能基の上記反応を経て、マトリックスを形成すると共に、金属塩微粒子または金属微粒子をマトリックス中に析出させることによって製造できる。

【0012】要するに、本発明では、官能基を有するマトリックス形成性物質の官能基と、金属若しくは金属塩またはそれらの前駆体(以下、金属類と称する)とが、まず相互作用して、官能基を有するマトリックス形成性物質の溶液に金属類が溶解しており、その官能基を反応させる過程(つまり、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基またはカルボン酸無水物基をイソシアネート基またはエポキシ基と反応させる過程)を経てマトリックスを形成していくとともに、その過程で、上記相互作用の減少または消失を起こすことによって、マトリックス内に、金属微粒子または金属塩(金属酸化物等)微粒子を最終的に析出させる。この反応の後、水素、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤による還元等を行い、微粒子を形成する化合物を更に化学変化させてもよい。

【0013】本発明にいう「官能基を有するマトリックス形成性物質」とは、官能基を有する高分子や低分子化合物の少なくとも1種であり、最終的にマトリックスの

一部または全体となるものである。すなわち、官能基を有するマトリックス形成性物質は、官能基の反応後、最終的なマトリックス中に含まれる無機高分子、有機高分子、低分子を形成するための物質であり、マトリックスを構成する組成物の中で、金属微粒子または金属塩微粒子を除いた全体、又は一部を形成するための物質である。

【0014】金属微粒子または金属塩微粒子を含む、官能基を有するマトリックス形成性物質だけによって、最終的なマトリックスが所望の形態及び特性(例えば、機械的に十分な強度)を發揮できる場合には、マトリックス形成にその物質のみを用いてもよい。但し、所望の形態を得るために、また特性(機械的特性、誘電率等)の向上等の調整のために、他の物質(例えば、官能基を有しない高分子)と混合し、それを材料としてマトリックスを形成してもよい。

【0015】本明細書においては、マトリックスを形成する全ての組成物を、「マトリックス形成性物質」と称する。

【0016】本発明にいう「官能基の反応」とは、官能基を有するマトリックス形成性物質がマトリックスに変化するのに寄与する、官能基同士の反応であって、かくして、官能基と金属類との相互作用を減少または消失させ、マトリックス内への又はマトリックスになりつつある物質内への金属微粒子または金属塩微粒子の析出を促す反応である。官能基の反応前は、官能基と金属類との相互作用(任意の化学的または物理的作用であってよい)により、マトリックス形成性物質の溶液への金属類の溶解が助長される。すなわち、最終的に、マトリックス内への金属類のドープ量が増加する。

【0017】官能基を有するマトリックス形成性物質の官能基は、本発明では、2つに類別でき、一方は、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、ヒドロキシル基及びカルボン酸無水物基であり、他方は、イソシアネート基及びエポキシ基である。この一方と他方の官能基の反応は、分子内、または分子間での環化反応、縮合反応、付加反応、脱離反応等により構造の変化を起こす反応であってよい。これらの反応は、熱、光等の物理処理、触媒等を用いた化学処理によって引き起こされる。

【0018】本発明の導電性被調整体の一態様は、具体的には、マトリックスが、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基及びカルボン酸無水物基の少なくとも1種を有する高分子化合物(又はその前駆体)と、イソシアネート基及びエポキシ基の少なくとも1種を含有する化合物の反応により形成されたものを少なくとも含み、その中に金属塩(例えば、金属酸化物)微粒子または金属微粒子が析出・分散されたことを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、実施の形態に基づき、より詳細に説明する。

【0020】本発明の導電性被調整体の態様は、官能基を有するマトリックス形成性化合物として、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基及びカルボン酸無水物基の少なくとも1種の官能基を有する化合物と、エポキシ基及びイソシアネート基の少なくとも1種を含有する化合物との混合物が利用され、それらの官能基が反応する過程を経て形成されたマトリックスと、その中に析出分散した金属塩微粒子または金属微粒子とからなる。

【0021】カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基及びカルボン酸無水物基の少なくとも1種の官能基を有する化合物の種類は、特に限定されないが、高分子化合物（例えば、分子量1000以上）又はそのような高分子化合物となりうる前駆体が好ましく利用できる。

【0022】このような好ましい態様の導電性被調整体を製造するためには、例えば、次のようにする。まず、金属類と相互作用しその溶解を助長する前記カルボキシル基等の官能基を有する高分子化合物（又はその前駆体）の溶液中に、該官能基と反応するエポキシ基及び／又はイソシアネート基を有しその反応によって高分子化合物（又はその前駆体）と金属類との相互作用を減少または消失させる化合物と、金属類とを溶解する。次いで、得られた溶液または半固体状溶液から、必要に応じ溶媒を除去し、塗布その他の任意の方法で成型体を得る。その後、加熱処理等の物理処理や、触媒添加等を用いた化学処理を施すことによって、目的とする、金属塩あるいは金属の微粒子を析出分散したマトリックスを形成する。

【0023】また、金属類と相互作用しその溶解を助長する前記カルボキシル基等の官能基を有する高分子化合物（又はその前駆体）の溶液中に、金属類を溶解し、塗布その他の任意の方法で成型した後、該官能基と反応して金属類と高分子化合物（又はその前駆体）との相互作用を減少または消去させる化合物を拡散により導入せしめて、その後加熱処理等の物理処理や、化学処理を行うことによって製造することもできる。その後、水素等による還元等の化学処理を行ってもよい。

【0024】本発明の好ましい態様において、金属類と相互作用しその溶解を助長する官能基を有する高分子化合物は、主鎖、側鎖部分等にカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボン酸無水物基（つまり、反応性の官能基）のうちの、1種以上を有する高分子であれば、主鎖構造及び側鎖構造とも特に限定されるものではない。但し、十分に金属類を溶解するもの、また、該官能基と反応し金属類との相互作用を減少または消失させる化合物との反応、特に熱反応が容易なものであることが好ましい。

【0025】このような高分子化合物として、例えば、主鎖構造から見て以下に分類されるような高分子があげられる。例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリメタクリレート系

樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、シリコーン樹脂、ビニル系重合体、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリウレア系樹脂等、またはそれらの共重合体樹脂等の、任意の構造を有する高分子化合物である。

【0026】また、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボン酸無水物基（反応性の官能基）を有していない、上記と同様の主鎖を有する高分子化合物との共重合体等の構造を有していてもよい。また、機械的特性、電気的特性（例えば、誘電率）等の物性のコントロールの目的に応じて、これらの2種以上の混合系、またはカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボン酸無水物基（反応性の官能基）を有していない上記と同様の主鎖を有する高分子化合物との混合系を使用してもよい。上記の高分子化合物は、ジメチルアセトアミド等の溶媒中30℃での固有粘度 $[\eta]$ が0.1～6dl/gの範囲にあることが好ましい。

【0027】高分子化合物中、反応性の官能基（カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボン酸無水物基）の占める割合は、特に限定されるものではないが、目的とする導電性被調整体の抵抗値により適宜調整できる。

【0028】本発明では、上記のような高分子化合物に代えて又はそれと共に、そのような高分子化合物となる前駆体（例えば、プレポリマー）も利用できる。

【0029】上記カルボキシル基等の官能基と反応し、金属類と高分子化合物（またはその前駆体）との相互作用を減少または消失させる化合物としては、イソシアネート基及びエポキシ基の少なくとも一方を有し、カルボキシル基等の官能基と反応すれば、特に限定されるものではない。例えば、カルボキシル基等の官能基と反応しうる、モノイソシアナート、ジイソシアナート等のポリイソシアナート、モノエポキシド、またはジエポキシド等のポリエポキシド化合物等があげられる。これらは2種以上を併用してもよい。また高分子にこれら反応基がついた化合物でもよい。

【0030】ジイソシアナート等のポリイソシアナートまたはジエポキシド等のポリエポキシドを用いた場合、高分子化合物の架橋剤として働き、生成するマトリックスの耐溶剤性が向上する。マトリックスの可撓性等を考慮し、それらを、モノエポキシドと混合して用いることもでき、また、モノイソシアナートと併用することもできる。

【0031】これらの化合物の例として、以下のようないくつかの化合物があげられる。メチルイソシアナート、エチルイソシアナート、クロロエチルイソシアナート、プロピルイソシアナート、ブチルイソシアナート、シクロヘキシリソシアナート、フェニルイソシアナート、メチルフェニルイソシアナート、メトキシフェニルイソシアナ-

ト、クロロフェニルイソシアナート、ニトロフェニルイソシアナート、カルボエトキシソシアナート、トルエンスルホニルイソシアナート、ビフェニルイソシアナート等のイソシアナート類、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トルイレンジイソシアナート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアナート、ベンゼン-1, 3, 5-トリイソシアナート等のポリイソシアナート類、1, 2-エボキシクロヘキサン、1, 2-エボキシー-3-フェニルプロパン、3, 4-エボキシー-2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-フェニルヘキサン、フェノールグリシジルエーテル等のモノエボキシド、2, 3, 2', 3'-ジエボキシジシクロペンチルエーテル、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、ビスフェノールC-ジグリシジルエーテル、ビスフェノールZ-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、ビスレゾルシノールテトラグリシルエーテル等のポリエボキシド類、またポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、シリコーン樹脂、ビニル系重合体、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリウレア系樹脂の主鎖、側鎖に上記反応基を有する高分子等があげられる。

【0032】本発明の導電性調整体の製造時、上記した各化合物を溶解する溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、m-クレゾール、p-クロルフェノール、ジメチルイミダゾリドン、テトラメチル尿素、ジグライト、トリグライト、テトラグライト、スルホラン等のような極性溶剤の他、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール、ターピネオール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール、ターピネオール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン、トリデカン等の炭化水素系溶媒等が利用できる。取扱の容易さからは、炭化水素系溶媒等の非極性溶媒が好ましい。

【0033】このような溶媒に、後に詳述する金属類も混合溶解される。その溶液又は半固体状溶液から、必要に応じ、溶媒を除去した後なし得る成型は、例えば、スピンドルティングやディップコーティングなどの塗布方法によるフィルム化、ファイバー化、その他、任意形状への成型が利用できる。

【0034】前記カルボキシル基等の官能基を有する高分子化合物は、種々の無機元素および無機化合物と相互作用し、無機元素および無機化合物の溶解を促進する。このため、これらの高分子化合物は、その溶液中においてもまた半固体状溶液中においても、金属類を比較的高濃度で安定に溶解可能である。従って、上記のように成型した成型体にも、金属類が溶解している。これを、物理処理又は化学処理、主に加熱処理することにより、高分子化合物（又はその前駆体）の官能基とイソシアナート等を有する上記化合物を反応させ、マトリックスを形成するとともに、その中に、金属や金属塩微粒子が析出分散した高分子複合材料を得る。

【0035】これらの反応がおきると、高分子化合物（又はその前駆体）が有する官能基の一部または全部が反応し、金属類との相互作用を減少または消失するため、その官能基と相互作用していたドーパントである金属や金属塩の微粒子が析出してくる。

【0036】本発明において、マトリックス中に析出させる、金属塩微粒子および金属微粒子としては、マトリックス中に含有され、そのみかけの電気伝導性を所望の値に設定できる、電気伝導性を有するものであればよい。つまり、マトリックスのみかけの電気伝導性を高くしたい場合には、高い電気伝導性を有するものが、一方、マトリックスのみかけの電気伝導性を低くしたい場合には、高い電気抵抗性を有するものが使用できる。例えば、Au、Ag、Pt、Cu等の金属コロイド微粒子、TiO₂、SnO₂、CrO₂、MoO₂、Fe₃O₄、RuO₂、RhO₂、IrO₂等の金属酸化物微粒子、SiN、AlN、GaN等の金属窒化物、ZnS、CdS、PbS等の金属硫化物微粒子、CuCl、AgCl等の金属塩化物が挙げられる。中でも、金属酸化物又は金属の微粒子が好ましい。

【0037】本発明では、金属成分又は金属塩を複数使用することによって導電性の調整を行ってもよい。

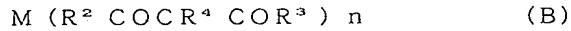
【0038】上記金属塩または金属の前駆体も、前記のように本発明で使用できるが、それは、官能基を有するマトリックス形成性物質との相互作用により、使用する溶剤に可溶となればよく特に種類は、限定されない。

【0039】例えば、金属酸化物又は金属の前駆体としては、金属ハロゲン化物、金属硝酸塩、金属錯化合物、金属アルコキシド、金属カルボン酸塩又はキレート化合物等の、有機金属化合物（有機半導体化合物も含む）を用いることができる。これらの前駆体として有機金属化合物を適当な溶媒に溶解してゾルゲル反応、またはその後の熱処理により金属酸化物又は金属とした後、前記高分子化合物を含む溶剤に加えることもできるし、あるいは、これらの有機金属化合物を、高分子化合物を含む溶剤に直接溶解しておき、ゾルゲル反応、またはその後の処理（例えば、マトリックス形成性物質の化学構造を変化させるための処理）により、これらの有機金属化合物

も熱反応させて、目的とする金属酸化物または金属微粒子をマトリックス内に生成させてもよい。なお、マトリックス内に生成した、これらの金属酸化物または金属化合物に水素等による還元の処理を施すことにより、金属微粒子に化学変化させてもよい。

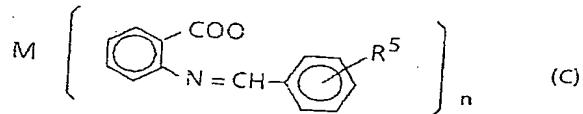
【0040】金属塩のうち金属酸化物の前駆体または金属の前駆体の具体例として、以下の化合物が挙げられる。例えば、Ag I、Ag Cl、Pt Cl₂、Cu C₁、Cu Cl₂、Fe Cl₃、Fe Cl₂、Mo C₁₅、Mo Cl₂、Mo Cl₃、Ir Cl₃、Ir Cl₄、Ru Cl₃、Rh Cl₃、Cr Cl₂、Sn Cl₄等の金属ハロゲン化物、HAu Cl₄・4H₂O、Na Au Cl₄・2H₂O、H₂Pt Cl₄等の金属錯化合物、Ag NO₃等の硝酸塩や、下記一般式(A)～(C)で示される化合物が挙げられる。

【0041】



【0042】

【化1】



【0043】(式中、Mは金属元素を表し、R¹、R²およびR³は、それぞれアルキル基またはアリール基を表し、R⁴は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、R⁵は水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を表す。)具体的には下記のような化合物が挙げられるが、これらは特に限定されるものではない。一般式(A)で示される化合物の具体例としては下記のような化合物があげられる。

金属プロピオネート： M(C₂H₅COO)_n

金属n-ブチレート： M(C₃H₇COO)_n

金属2-メチルプロピオネート： M[(CH₃)₂CHCOO]_n

金属n-ベンタネート： M(C₄H₉COO)_n

金属2-メチルブチレート： M[C₂H₅(CH₃)CHCOO]_n

金属3-メチルブチレート： M[(CH₃)₂CHC₂H₅COO]_n

金属ピバレート： M[(CH₃)₃CCOO]_n

金属n-ヘキサネート： M(C₅H₁₁COO)_n

金属n-オクタネート： M(C₇H₁₅COO)_n

金属2-エチルヘキサネート： M[C₄H₉CH(C₂H₅)COO]_n

金属n-デカネート： M(C₉H₁₉COO)_n

金属n-ドデカネート： M(C₁₁H₂₃COO)_n

金属n-テトラデカネート： M(C₁₃H₂₇COO)_n

n

金属n-ヘキサデカネート： M(C₁₅H₃₁COO)_n

金属n-オクタデカネート： M(C₁₇H₃₅COO)_n

金属オレエート： M(C₈H₁₇CH=CHC₇H₁₄COO)_n

また、一般式(B)で示される化合物の具体例としては、下記のような化合物があげられる。

10 金属2, 4-ペンタンジオネート： M(CH₃COCH₂)_n

金属3, 5-ヘプタンジオネート： M(C₂H₅COCH₂C₂H₅)_n

金属4, 6-ノナンジオネート： M(C₃H₇COCH₂C₃H₇)_n

金属2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオネート： M[(CH₃)₂CHCOCH₂COCH(C₃H₇)₂]_n

金属5, 7-ウンデカンジオネート： M(C₄H₉COCH₂C₄H₉)_n

金属3, 7-ジメチル-4, 6-ノナンジオネート： M[C₂H₅CH(CH₃)COCH₂COCH(C₃H₇)₂]_n

金属2, 8-ジメチル-4, 6-ノナンジオネート： M[(CH₃)₂CHCH₂COCH₂COCH₂CH₂CH₂C₃H₇)_n

金属2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート： M[(CH₃)₂COCH₂CO(C₃H₇)₃)_n

金属3-メチル-2, 4-ペンタンジオネート： M(CH₃COCH₂COCH₂)_n

金属4-メチル-3, 5-ペントанジオネート： M(C₂H₅COCH₂COCC₂H₅)_n

金属5-メチル-4, 6-ノナンジオネート： M(C₃H₇COCH₂COCC₃H₇)_n

金属2, 4, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオネート： M[(CH₃)₂CHCOCH₂COCH(C₃H₇)₂]_n

金属6-メチル-5, 7-ウンデカンジオネート： M(C₄H₉COCH₂COCC₄H₉)_n

40 金属3, 5, 7-トリメチル-4, 6-ノナンジオネート： M[C₂H₅CH(CH₃)COCH₂COCH(C₃H₇)₂]_n

金属2, 5, 8-トリメチル-4, 6-ノナンジオネート： M[(CH₃)₂CHCH₂COCH₂COCH(C₃H₇)₂]_n

金属2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチル-3, 5-ヘプタンジオネート： M[(CH₃)₂CCOCH₂CO(C₃H₇)₃)_n

式(D)で示される金属(N-ベンジリデンアントラニレート)、式(E)で示される金属[N-(p-メチル

11

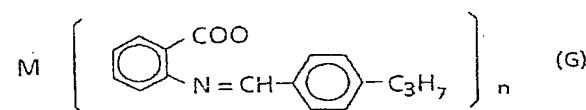
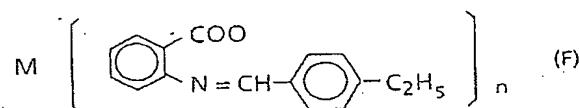
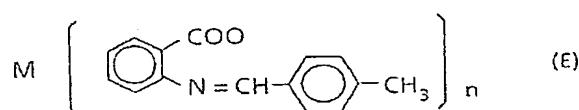
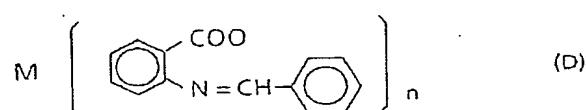
ベンジリデン)アントラニレート]、式(F)で示される金属[N-(p-エチルベンジリデン)アントラニレート]、式(G)で示される金属[N-(p-プロピルベンジリデン)アントラニレート]、式(H)で示される金属[N-(p-メトキシベンジリデン)アントラニレート]、式(I)で示される金属[N-(p-エトキ*

12

*シベンジリデン)アントラニレート]、式(J)で示される金属[N-(m-メチルベンジリデン)アントラニレート]、式(K)で示される金属[N-(o-メチルベンジリデン)アントラニレート]である。

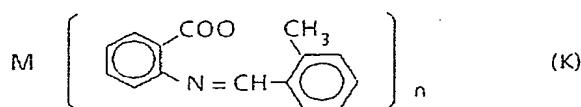
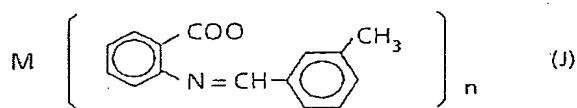
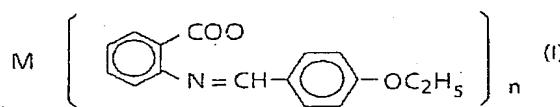
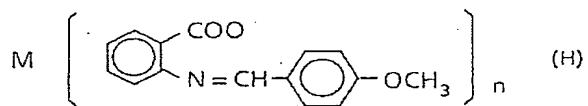
【0044】

【化2】



【0045】

※※【化3】



【0046】(ここでのnはMの原子価に応じた値である。)本発明においては、抵抗値を調整するために、添加元素として、シリコン、ビスマス、鉛、アルミニウム、ジルコニアム、カルシウム、錫、ホウ素、チタンおよびバリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を含有させてよい。その場合、これら添加元素を含有する化★

S i ポリ(ジトリルシロキサン)、テトラエトキシシラン
B i 2-エチルヘキサン酸ビスマス

★合物を利用できる。その化合物は、使用する溶媒に可溶、または高分子、高分子前駆体との相互作用により可溶となればよく、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、次のような化合物、または市販の金属レジネート等があげられる。

P b	2-エチルヘキサン酸鉛
A l	ラウリン酸アルミニウム
Z r	2-エチルヘキサン酸酸化ジルコニウム
C a	2-エチルヘキサン酸カルシウム
S n	2-エチルヘキサン酸錫
B	2-エチルヘキサン酸ホウ素
T i	テトライソプロポキシチタン
B a	2-エチルヘキサン酸バリウム

これらの添加元素の添加により高分子中での金属酸化物の量を減少させることなく抵抗値の変更が可能となる。

【0047】前記の主成分となる金属塩および金属と上記添加元素との量比は、所望する抵抗値によって決まるが、(添加元素)/(金属)の原子数比が2/1以下、好ましくは1/1~0.01/1程度になるように用いる。

【0048】高分子化合物と金属塩もしくは金属を形成するための有機金属化合物との量比は所望する電気特性によって決定されるが、最終的な高分子複合体の高分子化合物の繰り返し構造単位あたりの金属原子のモル%で1~300%であり、好ましくは5~200%である。1%以下であると高分子複合体は絶縁性になり、300%以上であると高分子複合体がもろくなる傾向が見られる。

【0049】本発明の導電性被調整体では、その表面抵抗率は、例えば、10~10¹⁴Ω/□に、好ましくは、10³~10¹³Ω/□に、より好ましくは10⁵~10¹²Ω/□に設定できる。また、金属塩又は金属塩の微粒子の半径は、通常、5オングストローム~1μm、好ましくは、1nm~0.5μm、より好ましくは5nm~0.1μmに設定できる。

【0050】本発明の導電性被調整体は、電子デバイス用導電体、抵抗体、電磁波シールド材、スイッチ、コネクタ接点、電卓用等のキーボード、帯電防止材、発熱体、電子写真感光体の下引層、電子写真感光体の保護層等、広い範囲に利用できる。

【0051】

【発明の効果】以上説明した本発明の導電性被調整体は、幅広い範囲の官能基の反応を利用してマトリックスを形成できる。しかも、各種の導電微粒子(金属又は金属塩の粒子)を様々な量、マトリックス内に分散でき、高い導電性から低い導電性(高抵抗)をとることができ。また、小さな粒子を均一に分散することができ、電気特性等の特性が変動しにくく、透明性も高く、さらに、機械的物性にも優れる。しかも、製造に非極性溶媒を必ずしも使用しなくて済み、製造時の作業性が良い。

【0052】また、本発明の導電性被調整体は、十分な膜厚を有しグラックのない薄膜、またファイバー等、任意の形態として形成ができ、応用範囲が広い。素子化のための加工性、機械的強度、耐環境性、経時安定性にも優れる。さらに、簡単な装置を用い低温で容易且つ安価

に製造することができる。

10 【0053】本発明において、添加元素を加えた場合、より容易に抵抗値の調整が可能となる。

【0054】

【実施例】以下に実施例をあげ本発明をさらに具体的に説明する。

【0055】実施例1

乾燥窒素気流下にて、ジメチルホルムアミド10ml中にポリ-p-アミノスチレンを下記参考文献1に従い合成した。

【0056】(参考文献1) C. Kotlarchik, et al., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 1743 (1975). 即ち、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤としてp-アミノスチレンを窒素気流中で懸濁重合させポリ-p-アミノスチレンを得た。

【0057】上記ポリ-p-アミノスチレン0.2gを溶解し、攪拌しながらテトラクロロ金酸0.1gを加えた。この混合溶液にさらにビスフェノールAのジグリシジルエーテルをポリ-p-アミノスチレンの1/2等量を加えた。この溶液を乾燥窒素気流下にてガラス基板上にスピンドルコートしたのち、1 Torrの真空下で70℃に加熱し30min保持して溶剤を除去して透明なフィルムを得た。このフィルムを真空下で120℃に加熱し1時間保持した。得られたフィルムについて2端子法で表面抵抗を測定した結果、10¹⁰Ω/□であった。

実施例2

乾燥窒素気流下にて、ジメチルホルムアミド10ml中にポリ-p-アミノスチレン0.2gを溶解し、攪拌しながら2-エチルヘキサン酸イリジウム0.2gを加えた。この混合溶液にさらにビスフェノールAのジグリシジルエーテルをポリ-p-アミノスチレンの1/2等量を加えた。この溶液を乾燥窒素気流下にてガラス基板上にスピンドルコートしたのち、1 Torrの真空下で70℃に加熱し30min保持して溶剤を除去して透明なフィルムを得た。このフィルムを真空下で120℃に加熱し1時間保持した。得られたフィルムについて2端子法で表面抵抗を測定した結果、3×10⁹Ω/□であった。

実施例3

乾燥窒素気流下にて、ジメチルホルムアミド10ml中にポリ-p-アミノスチレン0.2gを溶解し、攪拌しながら2-エチルヘキサン酸イリジウム0.2g、2-

エチルヘキサン酸ビスマス0.02gを加えた。この混合溶液にさらにビスフェノールAのジグリシジルエーテルをポリ-p-アミノスチレンの1/2等量を加えた。この溶液を乾燥窒素気流下にてガラス基板上にスピンドルを1Torrの真空中で70℃に加熱し30min保持して溶剤を除去して透明なフィルムを得た。このフィルムを真空中で120℃に加熱し1時間保持した。得られたフィルムについて2端子法で表面抵抗を測定した結果、 $8 \times 10^9 \Omega/\square$ であった。

実施例4

乾燥窒素気流下にて、ジメチルホルムアミド10ml中にポリ-p-アミノスチレン0.2gを溶解し、攪拌しながらFeCl₂を0.2gを加えた。この混合溶液にさらにビスフェノールAのジグリシジルエーテルをポリ-p-アミノスチレンの1/2等量を加えた。この溶液*

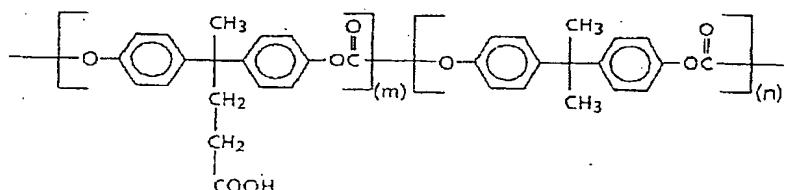
*を乾燥窒素気流下にてガラス基板上にスピンドルを1Torrの真空中で70℃に加熱し30min保持して溶剤を除去して透明なフィルムを得た。このフィルムを真空中で120℃に加熱し1時間保持した。得られたフィルムについて2端子法で表面抵抗を測定した結果、 $2 \times 10^{10} \Omega/\square$ であった。

実施例5

実施例2においてポリ-p-アミノスチレンのがわりに構造式(1)で示すポリカーボネートを用いた以外は同様にしてフィルムを作製した。得られたフィルムについて2端子法で表面抵抗を測定した結果、 $5 \times 10^9 \Omega/\square$ であった。

【0058】

【化4】



構造式(1)

【0059】実施例6

下記構造式(2)で示されるポリアミドイミドを下記参考文献2に従い合成した。

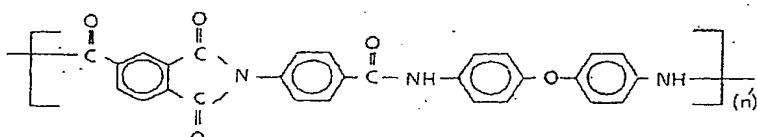
(参考文献2) C.-J. Huang, et al., J. Appl. Polym. Sci., 42, 2267 (1991)。即ち、予めp-アミノ安息香酸と、トリメリット酸無水物とを縮合させて合成したN-(p-カルボキシフェニル)トリメリットイミドと当量のジアミノジフェニルエーテルをNメチルピロリドンに溶解し、さらに亜リン酸トリフェニル、ピリジンを加え、1※

※00℃に昇温し、数時間攪拌し、重縮合させることにより得られた。

【0060】実施例2において、高分子化合物溶液に下記構造式(2)で示されるポリアミドイミド0.11gを加えた他は同様にしてフィルムを作製した。得られたフィルムについて四端子法で表面抵抗を測定した結果、 $3 \times 10^{10} \Omega/\square$ であった。

【0061】

【化5】



構造式(2)

【0062】(ここで'n'は固有粘度約3dl/gとなるような値である)

比較例1

乾燥窒素気流下にて、ジメチルホルムアミド10ml中にポリスチレン0.2g溶解させた溶液にIrCl₄0.2gを混合した溶液を用いエリクセンアクリレタでガラス板上に塗布してフィルムを作製したが、濁りのある不均一でもろいフィルムとなつた。

比較例2

乾燥窒素気流下にて前記式(10)で示されるポリアミドイミド0.6gをジメチルホルムアミド15ml中に溶解させた溶液にIrCl₄0.2gを加えた。この溶液を乾燥窒素気流下にてガラス基板上にスピンドルを1Torrの真空中で70℃で30分間保持し、溶剤を除去してフィルムを得た。得られたフィルムは濁りのある不均一なものであった。このフィルムを300℃に加熱し、3時間保持した。得られたフィルムについて四端子法で表面抵抗を測定したが、導電性をしめさない。

(10)

特開平9-87419

17

かった。

【0063】以上の結果から明らかなように、本発明に

18

係わるフィルムは、導電性を示し、透明となりうる。